

На правах рукописи



Нгуен Конг Фук

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЦЕНКИ
АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ МИЦЕЛЛЯРНЫХ
ЭКСТРАКТОВ СПЕЦИЙ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2017

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет" Министерства образования и науки Российской Федерации

Научный руководитель: **Будников Герман Константинович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты **Доронин Сергей Юрьевич**
доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов

Зильберг Руфина Алексеевна
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа

Ведущая организация ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «11» мая 2017 г. в 10 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.30 при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: ул. Кремлевская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», <http://www.kpfu.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим отправлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский (Приволжский) федеральный университет, отдел аттестации научно-педагогических кадров.

Автореферат разослан « » марта 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.081.30,
кандидат химических наук



Л.С. Якимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Пряности, или специи, извлекаемые из различных частей растений, добавляемые в пищу в небольших количествах, имеют богатую историю. С древнейших времен их использовали не только как специфические добавки в кулинарии для придания устойчивого аромата и вкуса, но и при изготовлении эликсиров, душистых масел, бальзамов, благовоний, а также отчасти в качестве медикаментов. Пряно-ароматические растения, обладающие целебными свойствами, издавна целенаправленно культивировались, что известно из древних трактатов самых разных народов, по большей части проживающих в зонах теплого и влажного климата. Как к объектам химического анализа, интерес к ним проявился сравнительно недавно, что обусловлено широким спектром проявляемых свойств, в том числе биологической активностью. К ним, в частности, относятся и антиоксидантные свойства, что является немаловажным для целей фармации. Действительно, некоторые пряности содержат большой круг органических низкомолекулярных соединений, например, терпеноиды, витамины, флавоноиды, каротеноиды, фитоэстрогены, а также другие, обладающие свойствами собственно специй, т.е. ароматом и вкусом. Соединения этого ряда выступают не только как консерванты пищевых продуктов, но и как антиоксиданты. Специи на основе пряных трав или плодов тропических растений, а также их экстракты обычно применяют как пищевые добавки. В этом случае как специи, так и их экстракты требуют оценки качества, т.е. проведения анализа, при выполнении которого стадия экстракции является ключевой.

Для извлечения полифенольных и других антиоксидантов как компонентов растительных материалов обычно используют известные методы экстракции. Наибольшее применение получили различные варианты жидкостной экстракции. В последнее время для повышения ее эффективности стали использовать воздействие ультразвука. Сочетание ультразвука и подходящего органического экстрагента минимизирует побочное действие последнего, особенно когда растворитель токсичен, и кроме того ускоряет экстракцию, что важно для сохранения самих антиоксидантов. Из экстрагентов обычно применяют метанол, этанол и некоторые неполярные растворители. В последнее десятилетие при выборе экстрагентов стали руководствоваться требованиями «зеленой химии», т.е. использовать нетоксичные среды (водные, CO_2 и воду в сверхкритическом состоянии), в том числе мицеллярные системы на основе поверхностно-активных веществ (**ПАВ**). Однако применительно к специям этот подход является новым, поскольку в литературе описан лишь один

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., доценту кафедры аналитической химии Казанского (Приволжского) федерального университета Г.К. Зиятдиновой за помощь и консультации при постановке задач, выполнении эксперимента и обсуждении результатов исследований

пример использования ПАВ (Tween 80) для экстракции активных компонентов из гвоздики. Сочетание мицеллярной экстракции с ультразвуковой обработкой ранее не использовалось.

Для контроля качества экстракции и количественной оценки содержания антиоксидантов в продуктах питания достаточно хорошо зарекомендовали себя электрохимические методы. Применительно же к специям и их экстрактам эти методы не получили достаточного внимания.

Таким образом, представляет научный и практический интерес применение ультразвуковой мицеллярной экстракции для извлечения антиоксидантов специй и оценка возможностей методов электроанализа для характеристики антиоксидантных свойств полученных экстрактов.

Цель работы заключалась в разработке новых способов электрохимического определения антиоксидантной емкости экстрактов специй, полученных с применением ПАВ-содержащих мицеллярных сред в сочетании с ультразвуковой обработкой.

В соответствии с целью исследования в работе были поставлены следующие **задачи**:

- Найти условия ультразвуковой мицеллярной экстракции антиоксидантов из специй и получить обобщенные антиоксидантные параметры (железовосстанавливающую способность (**ЖВС**), интегральную антиоксидантную емкость (интегральную **АОЕ**) и церийвосстанавливающую способность (**ЦВС**)) для экстрактов методом кулонометрического титрования;
- Разработать способы электрохимической оценки **АОЕ** мицеллярных экстрактов специй, основанные на их окислении на электроде, модифицированном наночастицами CeO_2 в среде Brij® 35;
- Создать селективный амперометрический сенсор для определения тимола на основе стеклоглеродного электрода (**СУЭ**), модифицированного наночастицами CeO_2 , диспергированными в Brij® 35 (CeO_2 -Brij® 35/**СУЭ**), и разработать способ экстракционно-вольтамперометрического определения тимола в экстрактах орегано.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Впервые показана возможность применения ультразвуковой мицеллярной экстракции для извлечения антиоксидантов из специй. Оценено влияние природы ПАВ на эффективность извлечения антиоксидантов различных классов. Установлено, что максимальное извлечение достигается в случае 0.1 М неионогенного Brij® 35 при однократной экстракции в течение 10 мин.

Установлены соотношения сырье/экстрагент, обеспечивающие наибольшее извлечение, для 20 видов специй.

- Найдены стехиометрические коэффициенты и предложены схемы реакций антиоксидантов специй (флавоноидов, аскорбиновой и фенольных кислот, танина, куркумина, капсаицина, эвгенола и тимола, α -токоферола и ретинола) с электрогенерированными титрантами: гексацианоферрат(III)-ионами, бромом и Ce(IV) в мицеллярной среде Brij® 35. На основе полученных данных впервые проведена оценка обобщенных антиоксидантных показателей мицеллярных экстрактов 20 специй.
- Установлены вольтамперные характеристики индивидуальных фенольных антиоксидантов специй на CeO_2 -Brij® 35/CУЭ в мицеллярной среде Brij® 35 и предложены соответствующие схемы реакций на электроде. Показано, что мицеллярные экстракты специй проявляют электрохимическую активность в этих условиях. Отдельные пики окисления идентифицированы методом стандартных добавок.
- Найдены параметры окисления тимола на CeO_2 -Brij® 35/CУЭ. Установлено, что окисление тимола контролируется диффузией и сопровождается переносом двух электронов. Разработан способ определения тимола в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии, аналитические характеристики которого превосходят описанные ранее для других модифицированных электродов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

- Предложен новый способ извлечения антиоксидантов из специй, основанный на использовании ультразвуковой обработки сырья и мицеллярной среды Brij® 35 в качестве экстрагента. Показано, что такая экстракция обеспечивает более высокий выход фенольных антиоксидантов, чем экстракция органическими растворителями.
- Оценены обобщенные антиоксидантные показатели (интегральная АОЕ, ЖВС и ЦВС) мицеллярных экстрактов 20 специй. Установлена положительная корреляция этих параметров с антиоксидантной активностью (АОА) по реакции с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ^{*}), что позволяет рекомендовать кулонометрическое титрование для быстрого скрининга антиоксидантных свойств специй. При этом кулонометрический метод является более экономичным и простым, так как не требует дорогостоящего оборудования и реактивов, а также характеризуется экспрессностью (время одного измерения не превышает 2 мин) и надежностью получаемых результатов.

- Разработаны способы вольтамперометрической и хроноамперометрической оценки АОЕ мицеллярных экстрактов специй, основанные на окислении их антиоксидантов на $\text{CeO}_2\text{-Brij}^\circledast 35/\text{СУЭ}$ в мицеллярной среде $\text{Brij}^\circledast 35$. В качестве стандартного вещества использовали галловую кислоту. Установлены положительные корреляции АОЕ с ЖВС и АОА по реакции с ДФПГ*, что позволяет рекомендовать разработанные подходы как альтернативные, характеризующиеся простотой, доступностью и надежностью получаемых результатов и исключающие недостатки спектрофотометрического метода, связанные с неустойчивостью реагента.
- Предложен экстракционно-вольтамперометрический способ определения тимола в мицеллярных экстрактах орегано. Показано, что однократная экстракция в течение 10 мин при соотношении 1:40 обеспечивает максимальное извлечение тимола. Результаты вольтамперометрического определения согласуются с данными фотометрического метода.

Методология и методы исследования. В ходе проведенных исследований использованы методы гальваностатической кулонометрии с электрогенерированными титрантами, вольтамперометрии в циклическом и дифференциально-импульсном вариантах, а также хроноамперометрии. Правильность полученных результатов оценивали, сопоставляя их с данными молекулярной абсорбционной спектроскопии. Морфология поверхности электродов была охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Положения, выносимые на защиту:

- Условия ультразвуковой мицеллярной экстракции антиоксидантов из специй;
- Обобщенные антиоксидантные показатели мицеллярных экстрактов специй по данным кулонометрического титрования;
- Способы вольтамперометрической и хроноамперометрической оценки АОЕ мицеллярных экстрактов специй;
- Результаты электрохимического скрининга АОЕ мицеллярных экстрактов специй;
- Способ вольтамперометрического определения тимола в мицеллярных экстрактах орегано на $\text{CeO}_2\text{-Brij}^\circledast 35/\text{СУЭ}$ в среде $\text{Brij}^\circledast 35$.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность результатов исследования подтверждается большим объемом экспериментальных данных, полученных с применением современного сертифицированного оборудования для электрохимических измерений, и их сопоставлением с имеющимися литературными данными и результатами независимых стандартных методов.

Результаты работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях: IV Всероссийском симпозиуме “Разделение и концентрирование в

аналитической химии и радиохимии” (Краснодар, 2014), Всероссийской школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Материалы и технологии XXI века”, (Казань, 2014), Международном научном форуме “Бутлеровское наследие – 2015” (Казань, 2015), I Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Биомедицина, материалы и технологии XXI века” (Казань, 2015), XIV medzinárodná konferencia “Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi” (Bratislava, 2016) и 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry “Electrochemistry: from sense to sustainability” (The Hague, 2016).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК (из них 2 в зарубежных изданиях), и тезисы 5 докладов.

Личный вклад автора состоит в планировании и проведении эксперимента, обсуждении и систематизации полученных результатов и подготовке публикаций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 148 страницах и содержит 28 таблиц и 19 рисунков. Она состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 248 наименований.

Во введении раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (главе 1) рассмотрены антиоксиданты специй и способы их извлечения. Сделан критический обзор способов оценки антиоксидантных свойств специй, в частности, методов идентификации и количественного определения индивидуальных антиоксидантов и их суммарного содержания с использованием интегральных показателей.

Во второй главе представлены данные об объектах исследования, используемых методах и приборах, описаны условия проведения эксперимента.

Главы 3 и 4 посвящены обсуждению полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрогенерацию титрантов проводили на кулонометре «Эксперт-006» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) в гальваностатическом режиме при силе тока 5.0 мА. Фоновыми электролитами служили 0.2 М КВг в 0.1 М H₂SO₄ для получения брома, 0.1 М K₄[Fe(CN)₆] в 2 М NaOH – для гексацианоферрат(III) ионов и 0.1 М Ce(NO₃)₃ в 3 М H₂SO₄ – для Ce(IV). Конечную точку титрования устанавливали биамперометрически ($\Delta E=200$ мВ).

Вольтамперометрические и хроноамперометрические измерения проводили на потенциостате/гальваностате μ Autolab Type III (Eco Chemie B.V., Нидерланды). В качестве рабочего использовали стеклоуглеродный электрод (СУЭ). Поверхность СУЭ модифицировали методом капельного испарения дисперсиями наночастиц

диоксида церия в воде ($\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}$) или в 0.01 М Brij® 35 ($\text{CeO}_2\text{-Brij}^\circledast 35$) с концентрацией 1.0 мг/мл, которые получали разбавлением 10% водной дисперсии наночастиц CeO_2 с $d < 25$ нм (Aldrich, Германия) дистиллированной водой или раствором Brij® 35 с ультразвуковой обработкой в течение 10 мин. Все измерения проводили относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода.

В работе использовали индивидуальные антиоксиданты различных классов с содержанием вещества 50-99% (Fluka, Sigma, Aldrich, Германия; Alfa Aesar, Великобритания). Остальные реактивы были марки х.ч. и этанол-ректификат. Для формирования мицеллярных сред использовали ПАВ (анионный додецилсульфат натрия (ДДС) (Panreac, Испания), а также катионный N-цетилпиридиний бромид (ЦПБ) и неионогенные Brij® 35 и Triton X100 (Aldrich, Германия)).

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре ПЭ-5300 ВИ (НПО «Экрос», Россия). Микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе ТМ-1000 (Hitachi, Япония)

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Ультразвуковая мицеллярная экстракция антиоксидантов из специй и оценка антиоксидантных свойств полученных извлечений методом гальваностатической кулонометрии

Оценена возможность применения мицеллярной экстракции в сочетании с ультразвуковой обработкой для извлечения фенольных антиоксидантов из специй. В качестве экстрагентов были выбраны мицеллярные среды катионного, анионного и неионогенных ПАВ различной концентрации. Модельными специями были выбраны гвоздика, мускатный орех и тмин, отличающиеся качественным и количественным составом основных антиоксидантов. Изучено влияние природы и концентрации ПАВ на степень извлечения фенольных антиоксидантов из специй (Рис. 1). Эффективность экстракции контролировали методом кулонометрического титрования электрогенерированными гексацианоферрат(III) ионами и выражали как количество электричества, затраченное на титрование экстракта.

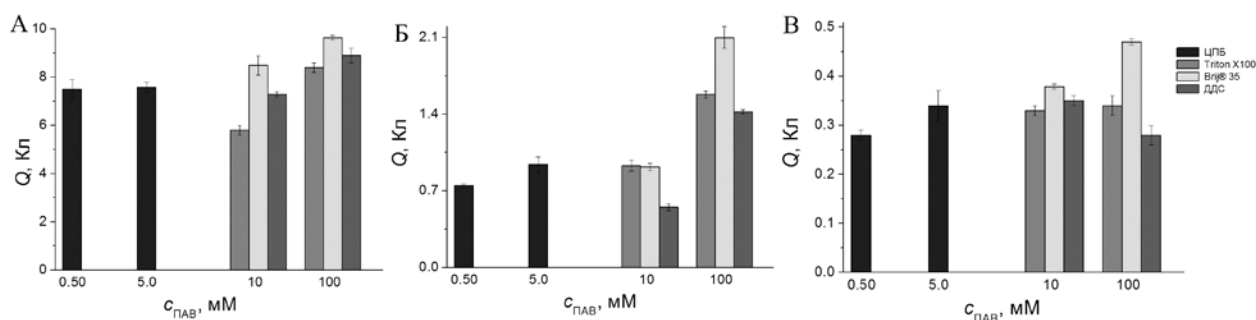


Рис. 1 – Влияние природы и концентрации ПАВ на эффективность экстракции фенольных антиоксидантов из специй: А – гвоздика; Б – мускатный орех; В – тмин.

Наибольший выход антиоксидантов наблюдается в случае 0.1 М Brij® 35, который использовали для дальнейших исследований. Варьирование времени экстракции показало, что 10 мин достаточно для получения максимального извлечения. Подход апробирован на 20 видах специй, для каждой из которых было установлено соотношение сырье/экстрагент, обеспечивающее максимальное извлечение фенольных антиоксидантов (Рис. 2). Так, наилучшие результаты получены при соотношении 1:20 для мускатного ореха и тмина, 1:30 для корицы, гвоздики, розмарина, аниса и черной куркумы, 1:40 для базилика, кумина, кориандра и красного перца, 1:60 для орегано, черного кардамона, куркумы, черного перца и аниса звездчатого, 1:80 для зеленого кардамона и 1:100, 1:110 и 1:120 для имбиря, красного перца сладкого и белого перца, соответственно.

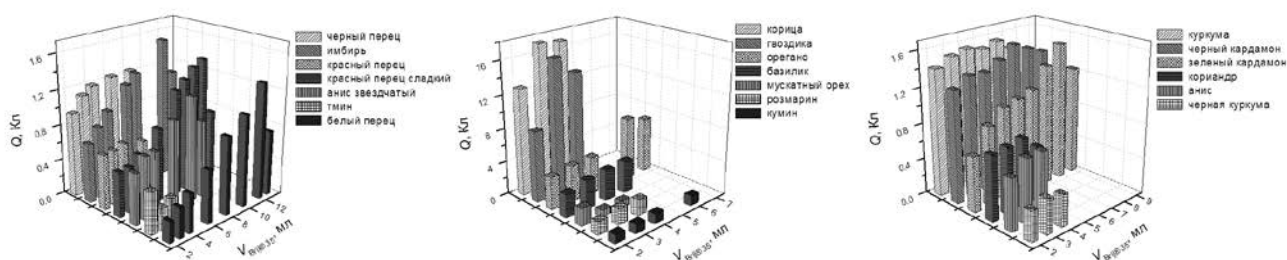


Рис. 2 – Влияние объема экстрагента на извлечение фенольных антиоксидантов из специй с помощью 0.1 М мицеллярной среды Brij® 35.

Сопоставление полученных данных с результатами экстракции этанолом в идентичных условиях с ультразвуковой обработкой показало, что мицеллярная экстракция значительно эффективнее (Рис. 3).

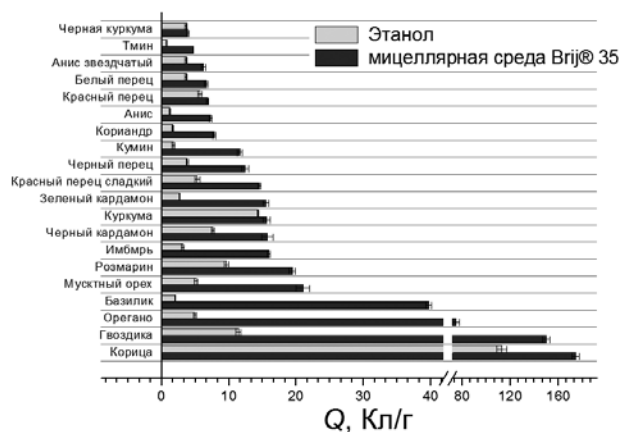


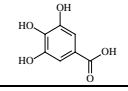
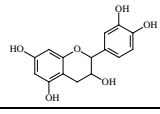
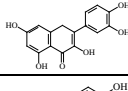
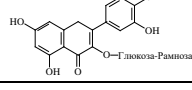
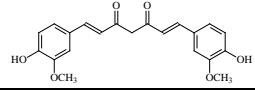
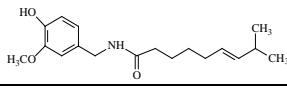
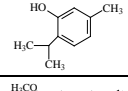
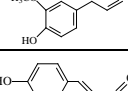
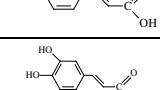
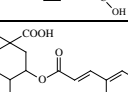
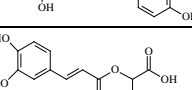
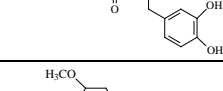
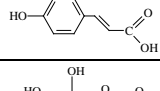
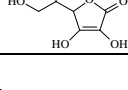
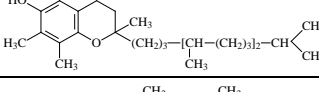
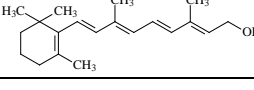
Рис. 3 – Влияние природы экстрагента на эффективность ультразвуковой экстракции фенольных антиоксидантов из специй.

Кроме того, ультразвуковая мицеллярная экстракция в течение 10 мин обеспечивает более высокое извлечение фенольных антиоксидантов, чем метанольная экстракция в течение 48 часов и различие статистически достоверно ($p < 0.05$). Проведенные исследования показали, что ультразвуковая мицеллярная экстракция

может рассматриваться как альтернатива использованию органических растворителей (этанола, метанола и т.д.) для получения экстрактов специй.

Для дальнейшей оценки антиоксидантных свойств мицеллярных экстрактов специй оценена реакционная способность индивидуальных антиоксидантов по отношению к электрогенерированным гексацианоферрат(III) ионам, бром и Ce(IV) в мицеллярной среде Brij® 35. (табл. 1).

Таблица 1 – Число электронов, участвующих в реакциях антиоксидантов с электрогенерированными окислителями в мицеллярной среде Brij® 35 ($n=5$; $P=0.95$)

| Антиоксидант | Структурная формула | Число электронов | | |
|-----------------------------|---|-------------------------------|---------------|--------|
| | | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ | Br_2 | Ce(IV) |
| Галловая кислота |  | 4 | 4 | 3 |
| Катехин |  | 4 | 9 | 5 |
| Кверцетин |  | 2 | 10 | 4 |
| Рутин |  | 4 | 8 | 3 |
| Куркумин |  | 4 | 11 | 6 |
| Капсаицин |  | 1 | 6 | 6 |
| Тимол |  | 1 | 4 | 5 |
| Эвгенол |  | 1 | 4 | 4 |
| <i>n</i> -Кумаровая кислота |  | 1 | 4 | 2 |
| Кофейная кислота |  | 2 | 4 | 2 |
| Хлорогеновая кислота |  | 2 | 4 | 2 |
| Розмариновая кислота |  | 4 | 4 | 4 |
| Феруловая кислота |  | 1 | 4 | 2 |
| Аскорбиновая кислота |  | 2 | 2 | 2 |
| α -Токоферол |  | 1 | 2 | 2 |
| Ретинол |  | - | 4 | 4 |

Установлено, что все рассматриваемые фенольные антиоксиданты, аскорбиновая кислота и α -токоферол взаимодействуют с кулонометрическими титрантами быстро и количественно. Ретинол не вступает в реакцию с гексацианоферрат(III) ионами. Полученные значения числа электронов согласуются с реакционной способностью титрантов. Так, гексацианоферрат(III) ионы взаимодействуют с гидроксильными группами молекул аналитов, что хорошо подтверждается в случае ретинола, не имеющего в своей структуре эти функциональные группы и не вступающего в реакцию с титрантом. Сравнительно большое число электронов, участвующих в реакциях фенольных антиоксидантов с электрогенерированным бромом объясняется тем, что титрант может принимать участие в реакциях окисления, электрофильного замещения в ароматическое ядро и электрофильного присоединения по кратным связям. Кроме того, необходимо учитывать возможность протекания последующих химических реакций с участием продуктов реакции по первой ступени. Электрогенерированный Ce(IV) является наиболее сильным окислителем среди титрантов, что подтверждается числом электронов, участвующих в реакциях. Полученные результаты позволяют использовать рассмотренные кулонометрические титранты как реагенты для оценки антиоксидантных свойств различных объектов в мицеллярной среде Brij® 35.

Оценены антиоксидантные свойства мицеллярных экстрактов специй через обобщенные антиоксидантные показатели ЖВС, интегральную АОЕ и ЦВС (табл.2). Установлено, что антиоксидантные параметры статистически достоверно ($p < 0.001$) отличаются в зависимости от природы специй. Интегральная АОЕ и ЦВС значительно выше, чем ЖВС для всех рассматриваемых образцов, что обусловлено как реакционной способностью титрантов, так и типами антиоксидантов, экстрагирующихся мицеллярной средой Brij® 35. Кроме того, в зависимости от природы титранта могут реализовываться различные механизмы реакций, упомянутые выше.

Полученные антиоксидантные параметры мицеллярных экстрактов специй сопоставлены с их АОА по реакции с ДФПГ*. Полученные значения коэффициентов корреляции ($r = 0.8676-0.9502$ при $r_{\text{крит}} = 0.444$ для $n=20$ и $P=0.95$) подтверждают правильность полученных кулонометрически данных. Таким образом, кулонометрическое титрование с электрогенерированными окислителями может успешно использоваться для оценки обобщенных антиоксидантных показателей мицеллярных экстрактов специй. Подход можно рекомендовать для быстрого скрининга их антиоксидантных свойств в качестве альтернативы стандартному спектрофотометрическому определению антиоксидантной активности. При этом кулонометрический метод является более экономичным и простым, так как не требует дорогостоящего оборудования и реактивов, а также характеризуется

экспрессностью (время одного измерения не превышает 2 мин) и надежностью получаемых результатов.

Таблица 2 – Обобщенные антиоксидантные параметры мицеллярных экстрактов специй по данным кулонометрического титрования электрогенерированными гексацианоферрат(III) ионами, бромом и Ce(IV) ($n=5$; $P=0.95$)

| Специи | ЖВС, Кл/г | s_r | Интегральная АОЕ, Кл/г | s_r | ЦВС, Кл/г | s_r |
|-----------------------|-----------|-------|------------------------|-------|-----------|-------|
| Корица | 174±3 | 0.02 | 237±9 | 0.03 | 443±6 | 0.01 |
| Гвоздика | 150±3 | 0.02 | 429±17 | 0.02 | 561±8 | 0.01 |
| Орегано | 75±3 | 0.03 | 81±4 | 0.04 | 79±4 | 0.05 |
| Базилик | 39.7±0.4 | 0.008 | 55±2 | 0.02 | 53±1 | 0.02 |
| Мускатный орех | 21±1 | 0.04 | 115±3 | 0.02 | 219±4 | 0.01 |
| Розмарин | 19.4±0.5 | 0.02 | 22.6±0.8 | 0.03 | 22.0±0.8 | 0.02 |
| Имбирь | 15.9±0.2 | 0.009 | 53±3 | 0.05 | 38.2±0.4 | 0.004 |
| Черный кардамон | 15.7±0.9 | 0.05 | 56±2 | 0.03 | 72±2 | 0.02 |
| Куркума | 15.6±0.5 | 0.03 | 112±7 | 0.05 | 192±6 | 0.02 |
| Зеленый кардамон | 15.5±0.4 | 0.02 | 31±2 | 0.06 | 69±4 | 0.03 |
| Красный перец сладкий | 14.5±0.2 | 0.009 | 88±4 | 0.02 | 26±2 | 0.04 |
| Черный перец | 12.4±0.5 | 0.03 | 61±2 | 0.03 | 41±3 | 0.03 |
| Кумин | 11.6±0.4 | 0.03 | 37±1 | 0.03 | 23.3±0.5 | 0.02 |
| Кориандр | 7.8±0.2 | 0.02 | 55±3 | 0.04 | 69.0±0.9 | 0.008 |
| Анис | 7.3±0.2 | 0.03 | 24±1 | 0.04 | 41.6±0.7 | 0.01 |
| Красный перец | 6.8±0.2 | 0.02 | 84±3 | 0.03 | 46.5±0.5 | 0.009 |
| Белый перец | 6.6±0.3 | 0.04 | 57±1 | 0.01 | 38±2 | 0.03 |
| Анис звездчатый | 6.2±0.3 | 0.04 | 49±3 | 0.03 | 79±1 | 0.01 |
| Тмин | 4.70±0.06 | 0.01 | 14.2±0.2 | 0.01 | 5.9±0.3 | 0.02 |
| Черная куркума | 3.9±0.2 | 0.04 | 30±2 | 0.06 | 37.5±0.6 | 0.01 |

Вольтамперометрическая оценка антиоксидантной емкости мицеллярных экстрактов специй на электроде, модифицированном наночастицами диоксида церия

Изучено вольтамперометрическое поведение мицеллярных экстрактов специй на стационарных электродах. Установлено, что на вольтамперограммах экстрактов на СУЭ наблюдаются ступени окисления, однако интенсивность сигналов невелика. Поэтому для улучшения характеристик аналитических сигналов экстрактов специй использовали СУЭ, модифицированный дисперсиями наночастиц CeO_2 в воде и в 0.1 М Brij® 35, поскольку в качестве экстрагента использовали мицеллярную среду Brij® 35. Показано, что на $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O/СУЭ}$ наблюдается небольшое анодное смещение потенциалов окисления компонентов специй (примерно на 10-20 мВ), заметное уменьшение токов окисления по сравнению с СУЭ и искажение формы кривой (Рис.

4). На $\text{CeO}_2\text{-Brij}^\circledR 35/\text{СУЭ}$ наблюдается увеличение токов окисления при сохранении потенциалов окисления и формы кривой. Кроме того, появляются новые пики окисления, которые не проявлялись на вольтамперограммах на СУЭ, что объясняется увеличением рабочей поверхности модифицированного электрода, а также возможностью концентрирования аналитов на поверхности за счет присутствия ПАВ. Поэтому для дальнейших исследований использовали $\text{CeO}_2\text{-Brij}^\circledR 35/\text{СУЭ}$.

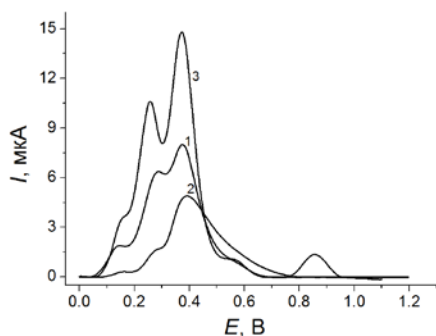


Рис. 4 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы мицеллярного экстракта гвоздики на СУЭ (кривая 1), $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}/\text{СУЭ}$ (кривая 2) и $\text{CeO}_2\text{-Brij}^\circledR 35/\text{СУЭ}$ (кривая 3) в 0.02 М Brij $^\circledR$ 35 на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4. $\Delta E_{\text{имп}}=50$ мВ, $t_{\text{имп}}=50$ мс, $v=10$ мВ/с.

Поверхность электродов охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии (Рис. 5), данные которой подтверждают успешную иммобилизацию модификатора на поверхности электрода и значительное увеличение ее площади по сравнению с СУЭ.

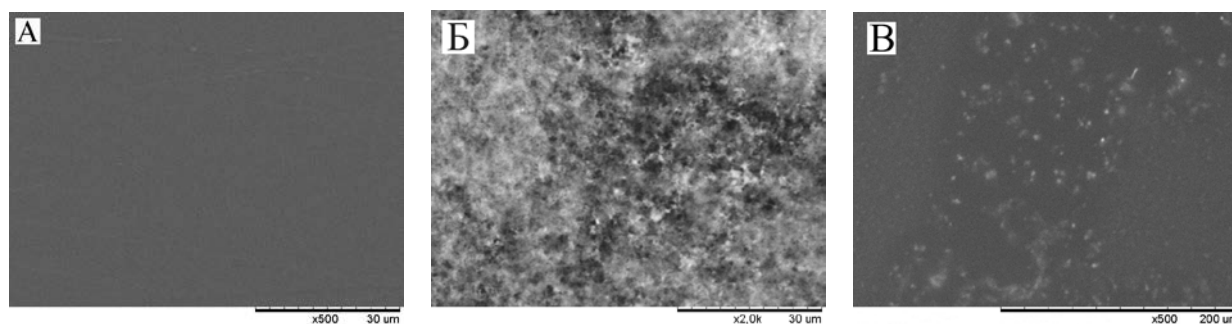


Рис. 5 – СЭМ-изображения поверхности электродов: СУЭ (А), $\text{CeO}_2\text{-H}_2\text{O}/\text{СУЭ}$ (Б) и $\text{CeO}_2\text{-Brij}^\circledR 35/\text{СУЭ}$ (В).

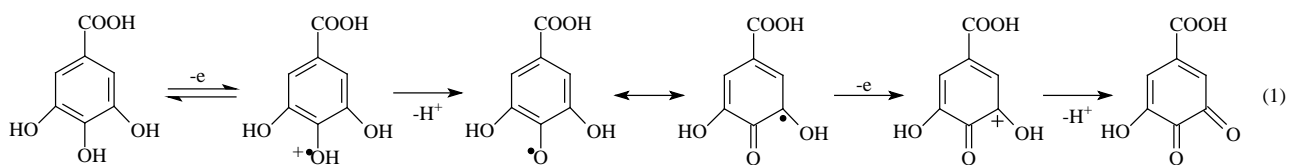
Мицеллярные экстракты специй электрохимически активны в рассматриваемой области потенциалов. На соответствующих вольтамперограммах наблюдаются пики окисления, положение и форма которых варьируются в зависимости от вида специи. Потенциалы окисления экстрактов представлены в табл. 3.

Для установления природы наблюдаемых на вольтамперограммах специй пиков, изучено вольтамперометрическое поведение индивидуальных антиоксидантов специй (галловой, феруловой, *n*-кумаровой, кофейной и розмариновой кислот, тимола, кверцетина, рутина, катехина, танина, эвгенола, ванилина, сиреневого альдегида, капсаицина и куркумина) в мицеллярной среде Brij $^\circledR$ 35. Установлено, что все рассматриваемые соединения окисляются в рассматриваемой области потенциалов. Реакции протекают с участием соответствующих гидроксильных групп.

Таблица 3 – Потенциалы окисления мицеллярных экстрактов специй на CeO_2 -Brij® 35/CУЭ в 0.02 М Brij® 35 на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4

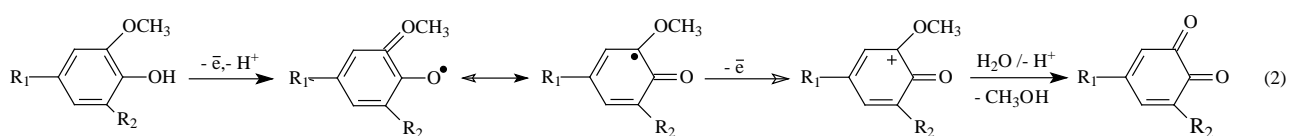
| Специи | E , В |
|-----------------------|------------------------------|
| Гвоздика | 0.13; 0.25; 0.38; 0.58; 0.88 |
| Корица | 0.17; 0.42; 0.63 |
| Мускатный орех | 0.13; 0.41 |
| Розмарин | 0.14; 0.43; 0.62; 0.83 |
| Анис | 0.24; 0.44; 0.78 |
| Анис звездчатый | 0.24; 0.94 |
| Орегано | 0.13; 0.25; 0.52; 0.81 |
| Черный перец | 0.17; 0.43; 0.59; 1.00 |
| Красный перец | 0.16; 0.26; 0.41; 0.66; 0.91 |
| Белый перец | 0.16; 0.30; 0.39; 0.97 |
| Красный перец сладкий | 0.25; 0.43; 0.65 |
| Имбирь | 0.11; 0.39; 0.61 |
| Базилик | 0.23; 0.44; 0.64 |
| Куркума | 0.19; 0.40; 0.54; 1.07 |
| Черная куркума | 0.09; 0.40; 0.54 |
| Черный кардамон | 0.16; 0.57 |
| Тмин | 0.23; 0.44; 0.63 |
| Кориандр | 0.24; 0.42; 0.63 |
| Кумин | 0.25; 0.70; 0.92 |
| Ягоды можжевельника | 0.11; 0.25; 0.72 |

На вольтамперограммах галловой кислоты наблюдаются две ступени окисления, соответствующие образованию *o*-хинона согласно схеме 1.



Окисление гидроксильных групп пирокатехинового фрагмента в структуре розмариновой и кофейной кислот при 0.15 В и 0.22 В, соответственно, приводит к образованию *o*- и ди-*o*-хинонов. Для тимола наиболее вероятным является образование феноксильного радикала, который вступает в последующие реакции димеризации и полимеризации. Флавоноиды (кверцетин, рутин и катехин) окисляются по двум ступеням с участием гидроксильных групп кольца В. Анодное смещение потенциала первого пика окисления рутина на 90 мВ, вероятно, связано с присутствием гликозидного остатка в его структуре. Для эвгенола, капсаицина, ванилина и сиреневого альдегида характерно двухэлектронное окисление до соответствующих *o*-хинонов (схема 2). Отличие в потенциалах окисления для этих

соединений связано с особенностями их строения, а также стереоэлектронными эффектами заместителей.



$\text{R}_1 = \text{C}(\text{O})\text{H}, \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$

$\text{R}_2 = \text{H}, \text{OCH}_3$

Полученные потенциалы окисления индивидуальных антиоксидантов позволили провести идентификацию некоторых пиков окисления мицеллярных экстрактов специй (рис. 6).

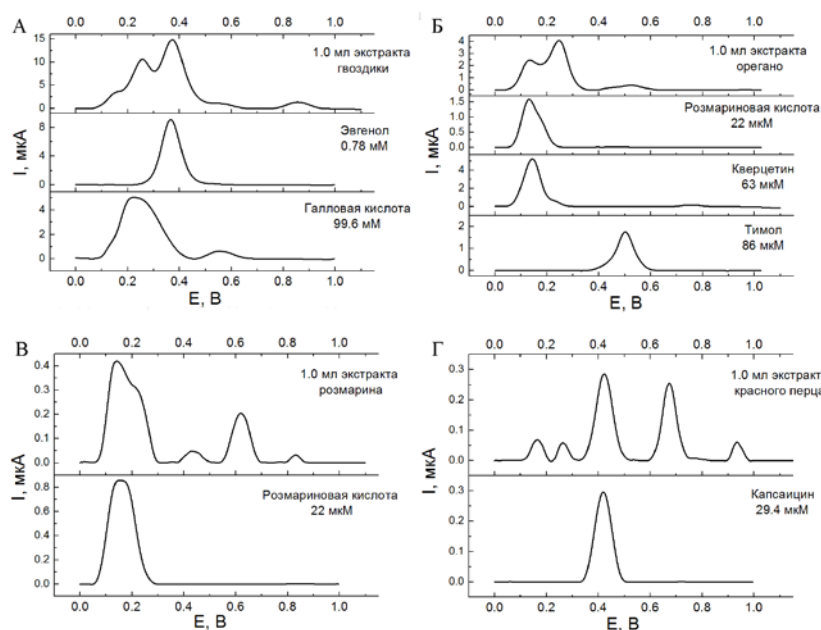


Рис. 6 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы мицеллярных экстрактов гвоздики (А), орегано (Б), розмарина (В), красного перца (Г) и их основных антиоксидантов на $\text{CeO}_2\text{-Brij}^{\circledR} 35/\text{СУЭ}$ в 0.02 М $\text{Brij}^{\circledR} 35$ на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4. $\Delta E_{\text{имп}}=50$ мВ, $t_{\text{имп}}=50$ мс, $v=10$ мВ/с.

Для экстракта гвоздики на вольтамперограммах регистрируется пять пиков окисления. Сопоставление потенциалов окисления с таковыми для индивидуальных антиоксидантов показало, что пик при 0.38 В обусловлен окислением главного антиоксиданта гвоздики эвгенола. Пики при 0.25 и 0.58 В соответствуют окислению галловой кислоты, что хорошо согласуется с литературными данными по антиоксидантному составу гвоздики. Важнейшими антиоксидантами орегано являются тимол, розмариновая кислота и кверцетин, пики окисления которых при 0.52 и 0.13 В, соответственно, наблюдаются на вольтамперограммах. Для розмарина идентифицирован пик окисления розмариновой кислоты при 0.14 В. Для красного перца наблюдается пик окисления капсаицина при 0.43 В. Вклады отдельных

индивидуальных антиоксидантов в аналитические сигналы специй доказаны методом стандартных добавок.

На основе данных по вольтамперометрии мицеллярных экстрактов специй предложены способы электрохимической оценки их АОЕ, основанные на окислении их компонентов в условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии и хроноамперометрии. Для хроноамперометрического определения фиксировали изменение тока окисления во времени при потенциале 1.10 В, что позволяет учесть вклады широкого круга антиоксидантов, входящих в состав специй, включая соединения, не дающие выраженные пики на соответствующих дифференциально-импульсных вольтамперограммах. На примере гвоздики и тмина – специй с высоким и низким содержанием антиоксидантов, соответственно, показано, что стационарное состояние достигается в течение 100 с (Рис. 7).

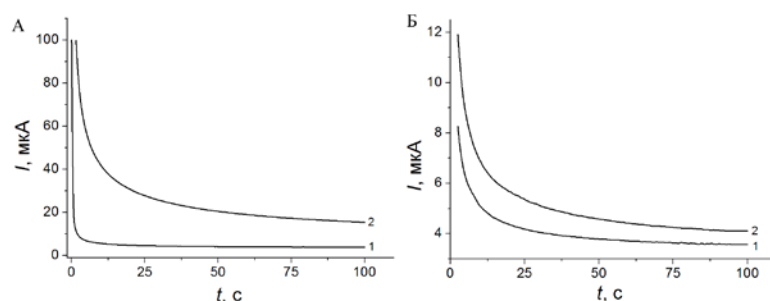


Рис.7 – Хроноамперограммы мицеллярных экстрактов (кривая 2) гвоздики (А) и тмина (Б) на $\text{CeO}_2\text{-Brij}^{\circledR} 35/\text{СУЭ}$ в 0.02 М $\text{Brij}^{\circledR} 35$ на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4 (кривая 1). Потенциал электролиза 1.10 В.

Так как в качестве стандарта для растительных материалов чаще всего используют галловую кислоту, то АОЕ специй выражали в ее эквивалентах в пересчете на 1 г специй. Для этого найдены аналитические характеристики ее электрохимического определения на $\text{CeO}_2\text{-Brij}^{\circledR} 35/\text{СУЭ}$ (Рис. 8).

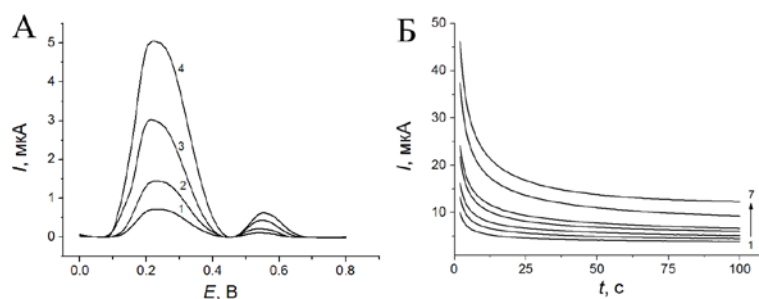


Рис. 8 – А: Дифференциально-импульсные вольтамперограммы 100 (кривая 1), 250 (2), 500 (3) и 1000 мкМ галловой кислоты на $\text{CeO}_2\text{-Brij}^{\circledR} 35/\text{СУЭ}$. $\Delta E_{\text{имп}}=50$ мВ, $t_{\text{имп}}=50$ мс, $v=10$ мВ/с. Б: Хроноамперограммы 10 (кривая 2), 50 (3), 100 (4), 250 (5), 500 (6) и 750 (7) мкМ галловой кислоты на $\text{CeO}_2\text{-Brij}^{\circledR} 35/\text{СУЭ}$. $E = 1.10$ В. Фоновый электролит – 0.02 М $\text{Brij}^{\circledR} 35$ на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4.

В качестве аналитического сигнала в вольтамперометрии использовали площадь первого пика окисления. Диапазон определяемых содержаний галловой кислоты составил 50.0-2490 мкМ для вольтамперометрии и 7.50-2500 мкМ для хроноамперометрии с пределами обнаружения 11.9 и 2.27 мкМ, соответственно. Для проверки правильности определения галловой кислоты в модельных растворах использовали метод «введено - найдено» (табл. 4). Мера правильности результатов и относительное стандартное отклонение подтверждают высокую точность определения.

Таблица 4 - Результаты электрохимического определения галловой кислоты в модельных растворах ($n=5$, $P=0.95$)

| Метод | Введено, мкг | Найдено, мкг | s_r | R , % |
|-------------------|--------------|--------------|-------|-----------|
| Вольтамперометрия | 85 | 84±4 | 0.04 | 99±2 |
| | 212 | 211±3 | 0.01 | 99±1 |
| | 424 | 429±5 | 0.01 | 101±1 |
| | 847 | 846±6 | 0.005 | 99.9±0.6 |
| | 2118 | 2124±17 | 0.006 | 100±1 |
| Хроноамперометрия | 6.35 | 6.4±0.2 | 0.02 | 101±3 |
| | 63.5 | 64±1 | 0.01 | 100±2 |
| | 635 | 634±5 | 0.007 | 100±1 |
| | 847 | 847±5 | 0.005 | 100±1 |
| | 2118 | 2120±12 | 0.005 | 100.1±0.6 |

Результаты электрохимического определения АОЕ мицеллярных экстрактов специй представлены в табл. 5. В качестве аналитического сигнала использовали общую площадь ступеней окисления мицеллярных экстрактов в условиях вольтамперометрии и разность токов экстракта и фонового электролита после 100 с электролиза для хроноамперометрии.

Полученные значения АОЕ мицеллярных экстрактов специй по данным вольтамперометрического и хроноамперометрического определения обусловлены различными классами антиоксидантов, входящих в состав специй. Однако необходимо учитывать, что на дифференциально-импульсных вольтамперограммах экстрактов регистрируются пики лишь тех антиоксидантов, концентрации которых в специях достаточно высоки по сравнению с остальными. Как следует из литературы¹ и проведенных исследований основной вклад в АОЕ вносят фенольные соединения.

Для валидации полученных результатов были оценены другие параметры, характеризующие антиоксидантные свойства специй: ЖВС и АОА. Значения коэффициентов корреляции значительно превосходят критическое значение ($r=0.8971$ -

¹ Charles, D.J. Antioxidant properties of spices, herbs and other sources. – New York: Springer, 2013. – 612 p.

0.9127 при $r_{\text{крит}}=0.444$ для $n=20$ и $P=0.95$), что свидетельствует о правильности разработанных способов оценки АОЕ.

Таблица 5 - Антиоксидантная емкость мицеллярных экстрактов специй по данным вольтамперометрии и хроноамперометрии ($n = 5$; $P = 0.95$)

| Специи | Вольтамперометрия | | Хроноамперометрия | |
|-----------------------|----------------------------|-------|----------------------------|-------|
| | АОЕ, мг галловой кислоты/г | sr | АОЕ, мг галловой кислоты/г | sr |
| Гвоздика | 153±5 | 0.03 | 109.0±0.2 | 0.001 |
| Черный перец | 26±2 | 0.08 | 9.05±0.09 | 0.008 |
| Белый перец | 25±2 | 0.05 | 12.3±0.5 | 0.03 |
| Базилик | 24±2 | 0.06 | 8.6±0.2 | 0.02 |
| Корица | 21±2 | 0.08 | 5.7±0.3 | 0.05 |
| Куркума | 20±1 | 0.04 | 10.0±0.5 | 0.04 |
| Имбирь | 20±1 | 0.05 | 8.1±0.6 | 0.06 |
| Орегано | 19±1 | 0.06 | 13.5±0.4 | 0.02 |
| Кумин | 16±1 | 0.05 | 4.6±0.3 | 0.06 |
| Мускатный орех | 12.6±0.5 | 0.03 | 6.1±0.4 | 0.06 |
| Черный кардамон | 11.8±0.6 | 0.04 | 3.7±0.1 | 0.03 |
| Анис звездчатый | 11.0±0.7 | 0.05 | 6.5±0.1 | 0.01 |
| Анис | 8.7±0.8 | 0.08 | 4.1±0.1 | 0.02 |
| Красный перец сладкий | 8.5±0.2 | 0.02 | 4.5±0.3 | 0.05 |
| Розмарин | 7.3±0.6 | 0.064 | 2.4±0.1 | 0.03 |
| Кориандр | 4.4±0.1 | 0.03 | 3.6±0.2 | 0.04 |
| Черная куркума | 3.8±0.1 | 0.03 | 4.6±0.4 | 0.07 |
| Красный перец | 3.7±0.1 | 0.02 | 8.1±0.3 | 0.03 |
| Тмин | 2.9±0.3 | 0.08 | 1.9±0.1 | 0.005 |

Следует отметить, что способ определения АОА имеет ряд недостатков, которые не всегда позволяют надежно оценить определяемые параметры. Использование электрохимических методов позволяет устранить эти сложности и недостатки. Разработанные электрохимические способы оценки АОЕ специй характеризуются высокой чувствительностью и воспроизводимостью, а также позволяют значительно расширить круг компонентов специй, проявляющих электрохимическую активность в доступной области потенциалов. Все это позволяет рассматривать методы электроанализа как альтернативные, характеризующиеся простотой, доступностью и надежностью получаемых результатов.

Вольтамперометрическое определение тимола в орегано Изучено вольтамперометрическое поведение тимола в 0.01 М Brij® 35 на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.0. Установлено, что тимол необратимо окисляется на электродах, что подтверждается отсутствием катодных ступеней на циклических вольтамперограммах и характерно для монофенолов. Для электрода,

модифицированного дисперсией наночастиц CeO_2 в Brij® 35, наблюдается увеличение токов окисления тимола при сохранении потенциала окисления. На основе данных по влиянию скорости изменения потенциала и pH фонового электролита на вольтамперные характеристики тимола установлено, что окисление тимола контролируется диффузией и сопровождается переносом двух электронов и двух протонов. При этом тимол, вероятно, превращается сначала в феноксильный радикал, а затем в ион феноксония, который стабилизируется в мицеллярной среде Brij® 35.

Количественное определение тимола проводили методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. На вольтамперных кривых на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.0 наблюдается четко выраженный пик окисления при потенциале 0.59 В, высота которого линейно связано с концентрацией тимола (рис. 9) в диапазонах 0.700-10.1 и 10.1-606 мкМ. Пределы обнаружения и количественного определения тимола составили 0.20 и 0.65 мкМ. Полученные аналитические характеристики свидетельствует о высокой чувствительности разработанного подхода и превосходят описанные для других электродов. Амперометрический сенсор показал высокую селективность. 1000-Кратные избытки неорганических ионов (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-}), 100-кратные избытки глюкозы, рамнозы, сахарозы и аскорбиновой кислоты, а также галловая, кофейная, хлорогеновая и розмариновая кислоты, кверцетин, рутин и танин не влияют на пик окисления тимола. Эвгенол, куркумин и капсаицин мешают определению тимола при концентрациях выше 40, 10 и 30 мкМ, соответственно, но изменение токов окисления тимола не превышает 10%.

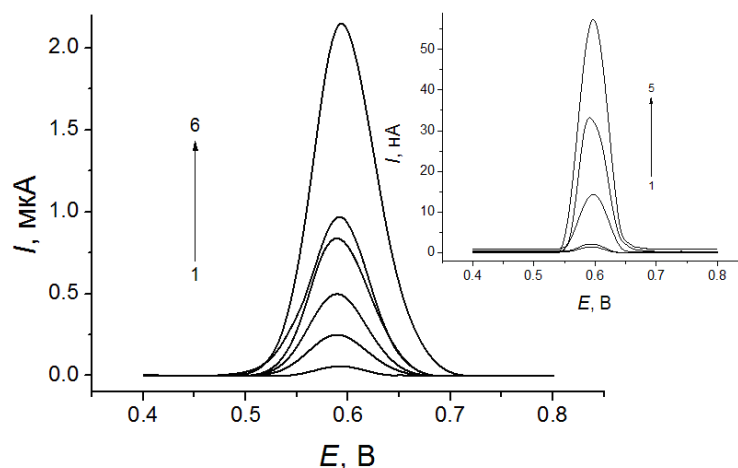


Рис. 9 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы тимола на CeO_2 -Brij® 35/CУЭ в 0.01 М Brij® 35 на фоне фосфатного буферного раствора pH 6.0. тимола (мкМ): 10.1 (кривая 1), 25.3 (2), 50.5 (3), 75.8 (4), 101 (5) и 202 (6) мкМ. Внутренняя вставка. $c_{\text{тимола}}$ (мкМ): 0.700 (кривая 1), 1.01 (2), 2.53 (3), 5.05 (4) и 10.1 (5). $\Delta E_{\text{имп}}=50$ мВ, $t_{\text{имп}}=50$ мс, $v=10$ мВ/с.

Предложен экстракционно-вольтамперометрический способ определения тимола в мицеллярных экстрактах орегано. Установлено, что однократная ультразвуковая экстракция 0.1 М Brij® 35 в течение 10 мин при соотношении 1:40 обеспечивает максимальное извлечение тимола. На вольтамперограммах экстрактов орегано наблюдается четко выраженный пик окисления тимола при 0.59 В, что было подтверждено методом стандартных добавок. Значения меры правильности определения (99.6-101%) свидетельствуют о высокой точности определения и об отсутствии матричных эффектов.

Результаты определения тимола в экстрактах орегано представлены в табл. 6. Данные вольтамперометрии хорошо согласуются с результатами спектрофотометрического определения. Значения t -критериев свидетельствуют об отсутствии систематических погрешностей в определениях. Рассчитанные значения F -критериев меньше критических значений, что говорит о равнозначности методов вольтамперометрии и спектрофотометрии.

Таблица 6 – Результаты определения тимола в орегано ($P=0.95$)

| Торговая марка орегано | Найдено вольтамперометрически, мг/г | s_r | Найдено спектрофотометрически, мг/г | s_r | t -кр. ^а | F -кр. ^б |
|------------------------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------|
| Premier | 2.35±0.05 | 0.02 | 2.39±0.05 | 0.01 | 1.67 | 4.20 |
| Магия востока | 0.47±0.03 | 0.05 | 0.48±0.07 | 0.06 | 0.714 | 0.694 |
| Русский аппетит | 0.48±0.02 | 0.03 | 0.51±0.04 | 0.03 | 2.15 | 0.563 |
| Magic tree | 5.71±0.05 | 0.005 | 5.7±0.1 | 0.01 | 0.230 | 0.242 |

^а $t_{\text{табл}} = 2.45$ при $P = 0.95$ и $df = 6$

^б $F_{\text{табл}} = 6.94$ при $P = 0.95$ и $df_1 = 4$, $df_2 = 2$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что мицеллярную ультразвуковую экстракцию можно с успехом применять для извлечения антиоксидантов из специй, что открывает перспективы дальнейшего развития подхода в анализе пищевых объектов и разработке на его основе новых технологий концентрирования активных компонентов из растительного сырья. Действительно, мицеллярные извлечения характеризуются более высокими значениями обобщенных антиоксидантных параметров по сравнению с экстрактами, полученными с помощью органических растворителей. При этом показано успешное применение электрохимических методов в оценке антиоксидантных свойств мицеллярных экстрактов специй, реализуемое за счет химической модификации электродной поверхности и выбора условий регистрации аналитического сигнала.

На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Предложен способ ультразвуковой мицеллярной экстракции антиоксидантов из специй с помощью ПАВ. Оценено влияние природы ПАВ на эффективность извлечения антиоксидантов различных классов. Установлено, что максимальное извлечение достигается в случае 0.1 М неионогенного Brij® 35 при однократной экстракции в течение 10 мин. Соотношение сырье/экстрагент варьируется в широких пределах (1:20 – 1:120) в зависимости от природы исследуемых специй. Показано, что мицеллярная ультразвуковая экстракция обеспечивает более высокий выход фенольных антиоксидантов, чем экстракция органическими растворителями.
2. Найдены стехиометрические коэффициенты и предложены схемы реакций антиоксидантов специй (рутина, кверцетина, катехина, танина, аскорбиновой, галловой, розмариновой и гидроксикоричных кислот, куркумина, капсаицина, эвгенола и тимола, α -токоферола и ретинола) с электрогенерированными титрантами: гексацианоферрат(III) ионами, бромом и Ce(IV) в мицеллярной среде Brij® 35. На основе полученных результаты проведена оценка обобщенных антиоксидантных показателей (интегральной АОЕ, ЖВС и ЦВС) 20 экстрактов специй. Установлена корреляция этих параметров с АОА по реакции с ДФПГ* ($r=0.9474$), что позволяет рекомендовать кулонометрическое титрование для быстрого скрининга антиоксидантных свойств специй.
3. Установлено, что фенольные антиоксиданты специй (галловая и гидроксикоричные кислоты, тимол, эвгенол, ванилин, сиреневый альдегид, капсаицин, рутин, кверцетин, катехин, танин и куркумин) электрохимически активны на стеклоуглеродном электроде, модифицированном наночастицами диоксида церия, диспергированными в мицеллярной среде Brij®35 (CeO₂-Brij® 35/СУЭ), в 0.02 М Brij® 35 на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4. Поверхность модифицированного электрода охарактеризована методом сканирующей электронной микроскопии. Предложены соответствующие схемы реакций антиоксидантов на электроде.
4. Разработан способ вольтамперометрического определения АОЕ мицеллярных экстрактов специй, основанный на окислении их антиоксидантов на CeO₂-Brij® 35/СУЭ в 0.02 М Brij® 35 на фоне фосфатного буферного раствора pH 7.4. АОЕ специй оценивали по суммарной площади ступеней окисления в пересчете на галловую кислоту, диапазон определяемых содержаний которой составляет 50-2490 мкМ с пределом обнаружения 11.9 мкМ. Идентифицированы некоторые пики окисления мицеллярных экстрактов специй методом стандартных добавок. Установлены положительные корреляции АОЕ с ЖВС и АОА по реакции с ДФПГ* ($r = 0.8971$ и 0.9127 при $r_{\text{крит}} = 0.497$), что позволяет рекомендовать

разработанный метод как альтернативный, характеризующийся простотой, доступностью и надежностью получаемых результатов.

5. Предложен способ хроноамперометрической оценки АОЕ мицеллярных экстрактов специй на CeO_2 -Brij® 35/СУЭ при 1.1 В. Показано, что стационарное состояние достигается через 100 с. Градуировочная зависимость для галловой кислоты, которая была выбрана в качестве стандарта, линейна в диапазоне 7.50-2500 мкМ с пределом обнаружения 2.27 мкМ. Подход апробирован на экстрактах 20 специй. Изменение АОЕ в пределах от 109.0 ± 0.2 мг/г для гвоздики до 1.9 ± 0.1 мг/г для тмина объясняется природой специй. АОЕ экстрактов специй по данным хроноамперометрии коррелирует с их АОА и ЖВС ($r = 0.8990$ и 0.9066 при $r_{\text{крит}} = 0.444$).
6. Создан селективный амперометрический сенсор для определения тимола на основе СУЭ, модифицированного наночастицами CeO_2 и Brij® 35. Установлено, что тимол окисляется с переносом двух электронов, контролируемым диффузией. Диапазон определяемых концентраций составляет 0.700-10.1 и 10.1-606 мкМ тимола с пределом обнаружения 0.20 мкМ, что заметно превосходит характеристики, описанные ранее для других электродов. Сенсор применен для определения тимола в мицеллярных экстрактах орегано. Показано, что однократная экстракция в течение 10 мин при соотношении 1:40 обеспечивает максимальное извлечение тимола. Результаты вольтамперометрического определения хорошо согласуются с данными стандартного фотометрического метода.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Зиганшина Э.Р. Интегральная антиоксидантная емкость мицеллярных экстрактов специй по данным гальваностатической кулонометрии / Э.Р. Зиганшина, Г.К. Зиятдинова, **Ф. Нгуен Конг**, Г.К. Будников // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42. – № 5. – С. 56-63.
2. Зиятдинова, Г.К. Хроноамперометрическая оценка антиоксидантной емкости мицеллярных экстрактов специй / Г.К. Зиятдинова, Э.Р. Зиганшина, **Ф. Нгуен Конг**, Г.К. Будников // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2015. – Т. 157. – кн. 3. – С. 119-131.
3. Зиятдинова Г.К. Определение антиоксидантной емкости мицеллярных экстрактов специй в среде Brij® 35 методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии / Г.К. Зиятдинова, Э.Р. Зиганшина, **Ф. Нгуен Конг**, Г.К. Будников // Журн. аналит. химии. – 2016. – Т. 71. – № 6. – С. 602-609.
4. Ziyatdinova G. Ultrasound-assisted micellar extraction of phenolic antioxidants from spices and antioxidant properties of the extracts based on coulometric titration data / G.

- Ziyatdinova, E. Ziganshina, **Ph. Nguyen Cong**, H. Budnikov // Anal. Meth. – 2016. – V. 8. – № 39. – P. 7150-7157.
5. Ziyatdinova G. Voltammetric determination of thymol in oregano using CeO₂-modified electrode in Brij® 35 micellar medium / G. Ziyatdinova, E. Ziganshina, **Ph. Nguyen Cong**, H. Budnikov // Food Anal. Meth. – 2017. – V. 10. – № 1. – P. 129-136.
 6. Зиятдинова Г.К. Ультразвуковая мицеллярная экстракция антиоксидантов из специй / Г.К. Зиятдинова, Э.Р. Зиганшина, **Ф. Нгуен Конг**, Г.К.Будников // IV Всероссийский симпозиум “Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии” (28 сентября - 4 октября 2014г.). Краснодар, 2014. – Тез. докл. – С. 179.
 7. **Нгуен Конг, Ф.** Железовосстанавливающая способность мицеллярных экстрактов специй / Ф. Нгуен Конг, Э.Р. Зиганшина, Г.К. Зиятдинова / Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Материалы и технологии XXI века", (11 -12 декабря 2014 г.). Казань, 2014. – Тез. докл. - С.285.
 8. **Нгуен Конг, Ф.** Вольтамперометрическое определение тимола в экстрактах орегано / Ф. Нгуен Конг, Г.К. Зиятдинова // I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Биомедицина, материалы и технологии XXI века” (25-28 ноября 2015 г.). Казань, 2015. – Тез. докл. – С. 501.
 9. Ziyatdinova, G. Evaluation of ceric reducing/antioxidant capacity of spices micellar extracts using constant-current coulometry / G.K. Ziyatdinova, E. Ziganshina, **Ph. Nguyen Cong**, H. Budnikov, J. Labuda // XIV medzinárodná konferencia " Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi " (May, 3-6, 2016). Bratislava, 2016. - P. 138-139.
 10. Ziyatdinova G. Coulometric titrants as reagents for the evaluation of antioxidant properties of spices micellar extracts / G. Ziyatdinova, E. Ziganshina, **Ph. Nguyen Cong**, H. Budnikov // 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry "Electrochemistry: from sense to sustainability" (August, 21-26, 2016). The Hague, 2016. – Book Abstr. – ise160444.